

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-334207

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

C09B 47/00

G11B 7/24

(21)Application number : 10-145829

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 27.05.1998

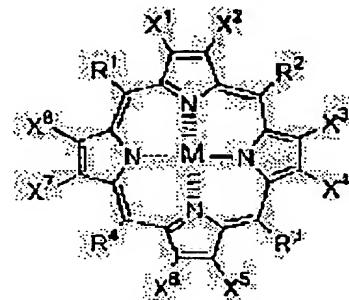
(72)Inventor : NAGAO TAKUMI  
FUJITA RIEKO

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To deal with a blue laser beam by incorporating a porphyrin compound represented by a specific formula in a record layer.

**SOLUTION:** The optical recording medium comprises a substrate and a record layer containing a porphyrin compound represented by a specific formula. As the substrate, a material which is transparent to a laser beam is preferable, and a glass or a plastic is used. In the formula representing the porphyrin compound, as each of substituents represented by R1 to R4, a hydrogen atom, an alkyl group such as a methyl group, ethyl group, n-propyl group or the like is used, as each of substituents represented by X1 to X8, a hydrogen atom, an alkyl group such as a methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group or the like, alkoxy group, alkylcarbonyl group or the like is used, wherein all of the X1 to X8 do not become a non-substituted alkyl groups. Further, as M, a hydrogen atom or a metal atom is used. Thus, a light resistance and a heat resistance can be improved at low cost.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3438587

[Date of registration] 13.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-334207

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

C 0 9 B 47/00

C 0 9 B 47/00

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-145829

(22) 出願日

平成10年(1998)5月27日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 長尾 卓美

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 藤田 理恵子

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

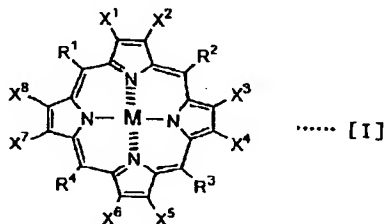
(54) 【発明の名称】 光学記録媒体

(57) 【要約】

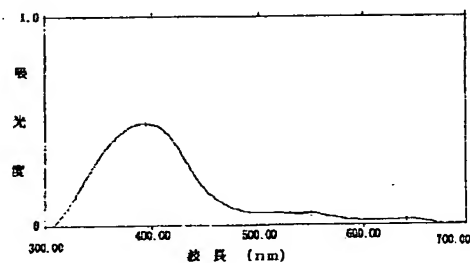
【課題】 ポルフィリン系化合物を記録層に用いた青色レーザー対応の光学記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読み取りが可能な記録層が設けられた光学記録媒体において、記録層が下記式〔I〕で示されるポルフィリン系化合物を含有する光学記録媒体

【化12】

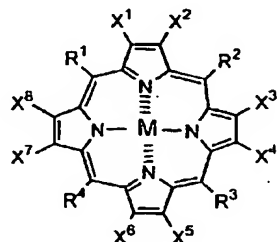


(R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>はH又はアルキル基。X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>はアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基等。ただし、X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>のすべてが非置換のアルキル基となることはない。MはH又は金属原子。)



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読み取りが可能な記録層が設けられた光学記録媒体において、該記録層が下記一般式〔I〕で示され\*



〔化 1〕

.....〔I〕

(〔I〕式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4$ は水素原子又はアルキル基を表し、 $X^1, X^2, X^3, X^4, X^5, X^6, X^7, X^8$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルケニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシルアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、スルホン酸基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、 $-NR^9R^{10}$ 、 $-CONR^9R^{10}$  ( $R^9, R^{10}$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニル基、又はヒドロキシアルキル基を表す。また、 $R^9$ と $R^{10}$ は互いに結合するか、アミノ基又はアミド基の置換した環と結合して環状を形成してもよい。)、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、フルオロアルキルチオ基を表し、 $M$ は水素原子又は金属原子を表す。ただし、 $X^1 \sim X^8$ のすべてが非置換のアルキル基となることはない。)

【請求項 2】 書き込み及び読み取りのレーザー波長がともに 350～530 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポルフィリン系化合物を記録層に用いた青色レーザー対応の光学記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザーを用いる光学記録は、高密度の情報記録保存及びその再生を可能とするため、近年、特に開発が取り進められている。

【0003】このような光学記録媒体の一例としては光ディスクを挙げることができる。

【0004】一般に、光ディスクは、円形の基体に設けられた薄い記録層に、1  $\mu$ m 程度に収束したレーザー光を照射し、高密度の情報記録を行うものである。中でも最近注目を集めているものに、書き込み型コンパクトディスク (CD-R) がある。CD-R は通常、案内溝を

\* 有するポルフィリン系化合物を含有することを特徴とする光学記録媒体。

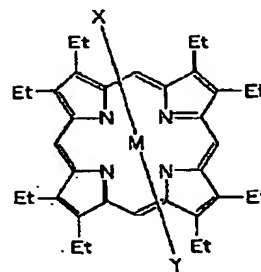
有するプラスチック基板上に色素を主成分とする記録層、金属反射膜及び保護膜を順次積層することにより構成される。情報の記録は、照射されたレーザー光エネルギーの吸収によって、その箇所の記録層、反射層又は基板に、分解、蒸発、溶解等の熱的変形が生成することにより行われる。また、記録された情報の再生は、レーザー光により変形が起きている部分と起きていない部分の反射率の差を読み取ることにより行われる。従って、光学記録媒体としてはレーザー光のエネルギーを効率よく吸収する必要があり、レーザー吸収色素が用いられる。

【0005】そして、レーザー吸収色素として有機色素を利用した光学記録媒体は、有機色素溶液の塗布による簡単な方法で記録層を形成し得るため、安価な光学記録媒体としてますます普及することが期待され、その結果、より一層の高密度化が要望されている。このため、記録に用いるレーザー光を従来の 780 nm を中心とした半導体レーザーから、青色光領域にまで短波長化することが検討されている。

【0006】従来、青色レーザーによる記録、再生が可能な光学記録媒体として、記録層に次のような、ポルフィン核に導入された置換基がすべてエチル基であるポルフィリン系化合物、具体的には  $M$  が Pb であるオクタエチルポルフィンを用いたものが提案されている (特開平 8-127174 号公報)。

【0007】

〔化 2〕



【0008】(但し、 $M$  は Pb、BiO、ReO のいずれかを表し、 $X, Y$  はフェノキシ基、 $NO_2$ 、Cl、Br、I、 $ClO_4$ 、 $BF_4$  のいずれかを表す。)

【0009】

【発明が解決しようとする課題】特開平8-127174号公報に記載されるポルフィリン系化合物を用いた光学記録媒体であれば、青色レーザーによる記録、再生が可能であるが、より一層の記録、再生特性の向上と、より一層広範な有機色素の開発が望まれているのが現状である。

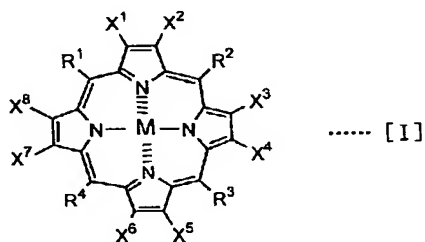
【0010】本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、ポルフィリン系化合物を記録層に用いた青色レーザー対応の光学記録媒体を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の光学記録媒体は、基板上にレーザーによる情報の書き込み及び／又は読み取りが可能な記録層が設けられた光学記録媒体において、該記録層が下記一般式【I】で示されるポルフィリン系化合物を含有することを特徴とする。

【0012】

【化3】



【0013】（【I】式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>は水素原子又はアルキル基を表し、X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup>, X<sup>4</sup>, X<sup>5</sup>, X<sup>6</sup>, X<sup>7</sup>, X<sup>8</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルケニル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、スルホン酸基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、-NR<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, -CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup> (R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラール基、アルコキシアルキル基、アルキルカルボニル基、又はヒドロキシアルキル基を表す。また、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>は互いに結合するか、アミノ基又はアミド基の置換した環と結合して環状を形成してもよい。)、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、フルオロアルキルチオ基を表し、Mは水素原子又は金属原子を表す。ただし、X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>のすべてが非置換のアルキル基となることはない。)即ち、本発明者らは上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、特開平8-127174号公報に記載されるポルフィン核に導入された置換基がすべてエチル基となっているポルフィリン系化合物とは異なる、上

記一般式【I】で示されるポルフィリン系化合物を記録層に使用した光学記録媒体が、青色レーザーで良好に記録できることを見出し、本発明を完成させた。

【0014】本発明に係るポルフィリン系化合物は、波長350~530nmの青色光領域にモル吸光係数が大きく、シャープな吸収(Soret帯)を有し、青色レーザーでの記録に適する。また、ポルフィリン系化合物の中では合成が比較的容易であることから、安価な光学記録媒体を提供することができる。更に、高い光安定性、耐熱性を有し、安定性が要求される光学記録媒体に好適である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0016】本発明に係るポルフィリン系化合物を示す前記一般式【I】において、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>で表される置換基としては、水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の置換されていても良い炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。

【0017】また、前記一般式【I】において、X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>で表される置換基としては水素原子；メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3~10の環状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピパロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基等の炭素数2~21の直鎖又は分岐のアルキルカルボニル基；ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~20の直鎖又は分岐のアルケニル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数3~10の環状のアルケニル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の炭素数1~20のヒドロキシアルキル基；カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のカルボキシアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、sec-ブトキシカルボニル基、n-ペンチル

オキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2~21の直鎖又は分岐のアルコキシカルボニル基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、*n*-プロピルカルボニルオキシ基、イソプロピルカルボニルオキシ基、*n*-ブチルカルボニルオキシ基、*tert*-ブチルカルボニルオキシ基、*sec*-ブチルカルボニルオキシ基、*n*-ペンチルカルボニルオキシ基、*n*-ヘキシルカルボニルオキシ基等の炭素数2~21の直鎖又は分岐のアルキルカルボニルオキシ基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基；スルホン酸基；メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、*n*-プロポキシエチル基、*n*-プロポキシプロピル基、イソプロポキシメチル基、イソプロポキシエチル基等の炭素数2~21の直鎖又は分岐のアルコキシアルキル基；メトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルエチル基、*n*-プロポキシカルボニルエチル基、*n*-プロポキシカルボニルプロピル基、イソプロポキシカルボニルメチル基、イソプロポキシカルボニルエチル基等の炭素数3~22の直鎖又は分岐のアルコキシカルボニルアルキル基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキルチオ基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*n*-ペンチルスルホニル基、*n*-ヘキシルスルホニル基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のアルキルスルホニル基；-NR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>（R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~12の直鎖又は分岐のアルキル基、炭素数2~12の直鎖又は分岐のアルケニル基、置換基を有してもよいフェニル基等のアリール基、炭素数7~20の直鎖又は分岐のアラルキル基、炭素数2~12の直鎖又は分岐のアルコキシアルキル基、炭素数2~12の直鎖又は分岐のアルキルカルボニル基；炭素数1~12の直鎖又は分岐のヒドロキシアルキル基を表す。また、R<sup>9</sup>とR<sup>10</sup>は互いに結合するか、又はアミノ基の置換した環と結合して環状を形成してもよい。）；-CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>（R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>の定義は上記と同様。）；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*tert*-ブチル基、パーフルオロ-*sec*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のフルオロアルキル基；トリフル

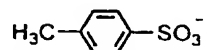
オロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロポキシ基、ヘプタフルオロイソプロポキシ基、パーフルオロ-*n*-ブトキシ基、パーフルオロ-*tert*-ブトキシ基、パーフルオロ-*sec*-ブトキシ基、パーフルオロ-*n*-ペンチルオキシ基、パーフルオロ-*n*-ヘキシルオキシ基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のフルオロアルコキシ基；トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルチオ基、ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、パーフルオロ-*n*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*tert*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*sec*-ブチルチオ基、パーフルオロ-*n*-ペンチルチオ基、パーフルオロ-*n*-ヘキシルチオ基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐のフルオロアルキルチオ基が挙げられる。ただし、X<sup>1</sup>~X<sup>8</sup>のすべてが非置換のアルキル基となることはない。

【0018】前記一般式【I】において、Mとしては水素原子、又は金属原子が挙げられる。金属原子としては、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Pr、Eu、Yb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、Th等の一般にポルフィリン系化合物に配位する能力のある金属であれば良く、特に制限はないが、Mg、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Pd、In、Sn、Pb等が好ましい。また、MがFe、In、Sn等の金属の場合は、軸配位子としてF<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等のハロゲンイオン；OR<sup>-</sup>、OPh<sup>-</sup>、NCS<sup>-</sup>、N<sub>3</sub><sup>-</sup>、OH<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、下記構造式で表される

ートルエンスルホン酸イオン等のアニオン；ピリジン、イミダゾール等の塩基；NO、CO、O<sub>2</sub>等のガス；水を有していてもよい（ここで、Rはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~10の直鎖又は分岐のアルキル基を表し、Phは置換基を有していてもよいフェニル基を表す。）。

【0019】

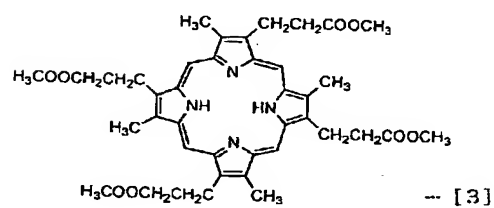
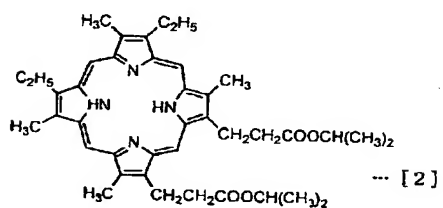
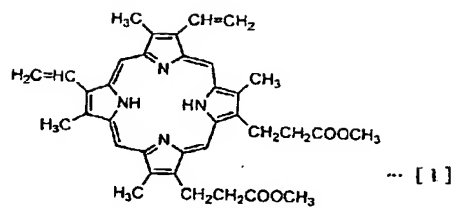
【化4】



【0020】本発明のポルフィリン化合物としては具体的には以下の構造のものが挙げられる。

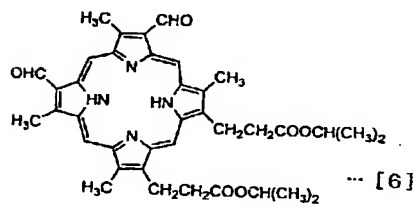
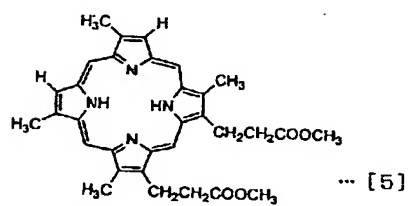
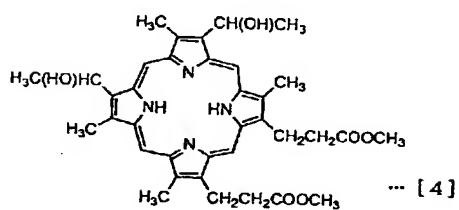
【0021】

【化5】



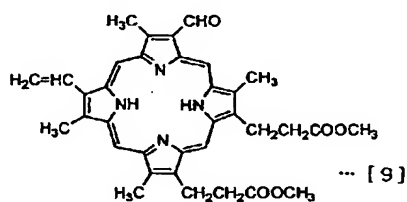
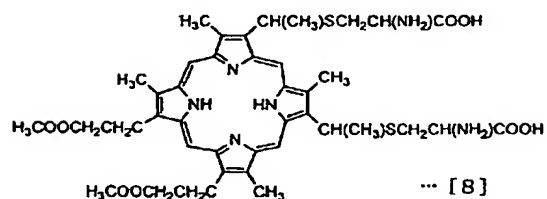
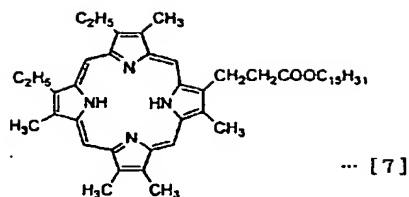
【0022】

\* \* 【化6】



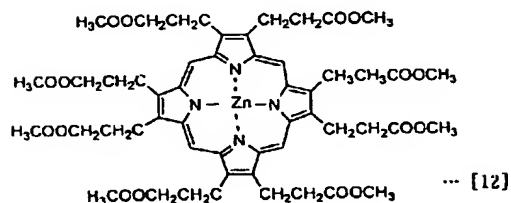
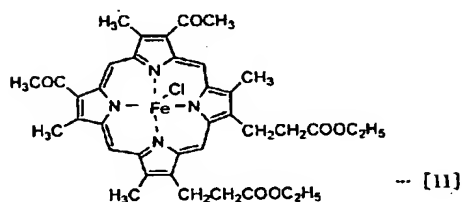
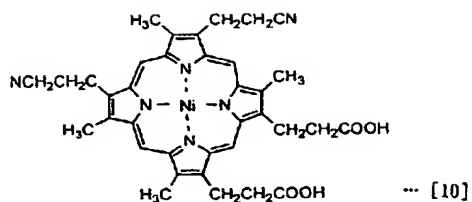
【0023】

【化7】

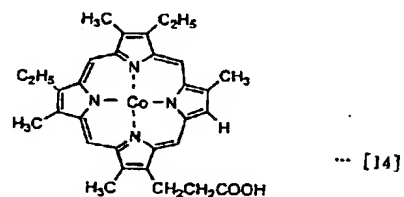
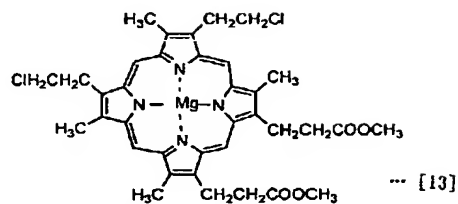


【0024】

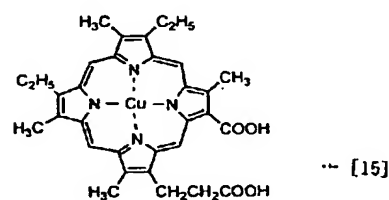
【化8】



30



40

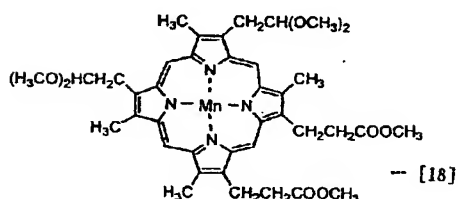
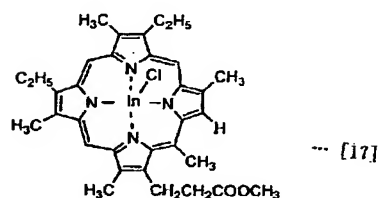
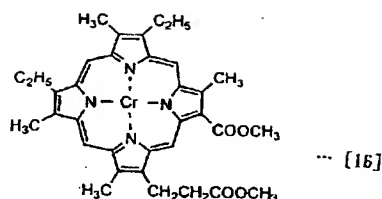


【0026】

【化10】

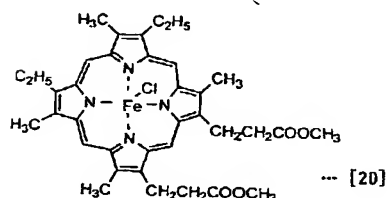
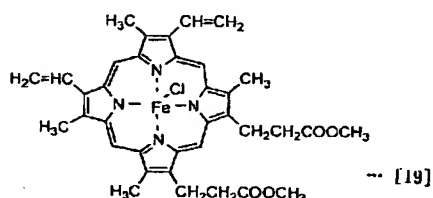
【0025】

【化9】



【0027】

【化11】



【0028】これらのポルフィリン系化合物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して使用しても構わない。

【0029】このようなポルフィリン化合物は、ピロール誘導体を原料として公知の方法により合成することができる。或いは、天然に存在するヘムを出発原料として合成することもできる。

【0030】また、中心金属の導入は、無金属ポルフィリン系化合物を酢酸、N、N-ジメチルホルムアミド、ベンゼン、エーテル、クロロホルム、ピリジン等の有機溶媒中で、ハロゲン化物、酢酸塩、金属アセチルアセトナート錯体、金属カルボニル錯体等の金属塩と加熱することにより行うことができる。

【0031】本発明の光学記録媒体は、基本的には基板と前記ポルフィリン系化合物を含む記録層とから構成されるものであるが、更に必要に応じて基板上に下引き層を設けることができる。

【0032】前記基板としては、使用するレーザー光に対して透明なものが好ましく、ガラスや種々のプラスチックが用いられる。プラスチックとしては、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられるが、高生産性、コスト、耐吸湿性の点から射出成型ポリカーボネート樹脂基板が特に好ましい。

【0033】本発明の光学記録媒体におけるポルフィリン系化合物を含有する記録層の膜厚は、一般に100Å～5μm、好ましくは700Å～3μmである。

【0034】この記録層は、真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法等一般に行われている薄膜形成法で成膜することができるが、量産性、コスト面からスピナー法が好ましい。

【0035】記録層の成膜に当っては、必要に応じてバインダーを使用することもできる。バインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ケトン樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ポリビニルブチラール、ポリカーボネート等既知のものが用いられる。この場合、本発明に係るポルフィリン系化合物は、バインダー樹脂中に10重量%以上含有されていることが好ましい。

【0036】スピナー法による成膜の場合、回転数は500～5000rpmが好ましく、スピコートの後、場合によっては、加熱又は溶媒蒸気当たる等の処理を行ってもよい。

【0037】また、記録層の安定性や耐光性向上のために、一重項酸素クエンチャーとして遷移金属キレート化合物（例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオα-ジケトン等）等や、記録感度向上のために金属系化合物等の記録感度向上剤を含有していてもよい。ここで、金属系化合物とは、遷移金属等の金属が原子、イオン、クラスター等の形で化合物に含まれるものを言い、例えばエチレンジアミン系錯体、アゾメチン系錯体、フェニルヒドロキシアミン系錯体、フェナントロリン系錯体、ジヒドロキシアゾベンゼン系錯体、ジオキ



シム系錯体、ニトロソアミノフェノール系錯体、ピリジルトリアジン系錯体、アセチルアセトナート系錯体、メタロセン系錯体、ポルフィリン系錯体のような有機金属化合物が挙げられる。金属原子としては特に限定されないが、遷移金属であることが好ましい。

【0038】金属には、更に必要に応じて他系統の色素を併用することもできる。他系統の色素としては、主として記録用のレーザー波長域に吸収を有し、照射されたレーザー光エネルギーの吸収によって、その箇所の記録層、反射層又は基板に、分解、蒸発、溶解等の熱的変形を伴いピットが形成されるようなものであれば特に制限されない。また、CD-Rのような770～830nmから選ばれた波長の近赤外レーザーやDVD-Rのような620～690nmから選ばれた赤色レーザーでの記録に適する色素を併用して、複数の波長域のレーザーでの記録に対応する光学記録媒体とすることもできる。他系統の色素としては、具体的には、含金属アゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、アゾ系色素、スクアリウム系色素、含金属インドアニリン系色素、トリアリールメタン系色素、メロシアニン系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ

ン系色素、アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、キサンテン系色素、オキサジン系色素、ピリリウム系色素等が挙げられる。

【0039】ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法、特にスピナー法等の塗布方法により記録層を形成する場合の塗布溶媒としては、基板を侵さない溶媒であれば良く、特に限定されない。例えば、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン等のケトンアルコール系溶媒、メチルセロソル

ブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、n-ヘキサン、n-オクタン等の炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、n-ブチルシクロヘキサン、t-ブチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の炭化水素系溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶媒、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、ヘキサフルオロブタノール等のパーフルオロアルキルアルコール系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル、イソ酪酸メチル等のヒドロキシエステル系溶媒等が挙げられる。

【0040】また、記録層上に金、銀、アルミニウム又はそれらの合金のような金属反射層及び保護層を設けて高反射率の媒体としてもよい。この場合の反射層としては金、銀、アルミニウム等が挙げられるが、金やアルミニウムでは、本発明で使用する530nm以下の波長のレーザー光では反射率が十分ではなく、銀であることが好ましい。

【0041】金属反射層は、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法によって成膜される。な

お、金属反射層と記録層との間に層間の密着力を向上させるため、又は、反射率を高める等の目的で中間層を設けてもよい。

【0042】保護層としては、例えば、紫外線硬化型樹脂組成物などが挙げられる。

【0043】また、接着層を介して貼りあわせ、両面記録型光学記録媒体としてもよいし、記録層を基板の両面に設けてもよいし、片面に設けてもよい。

【0044】本発明の光学記録媒体に使用されるレーザー光は高密度記録のため、波長は短いほど好ましいが、特に350nm～530nmのレーザー光が好ましい。かかるレーザーの代表例としては、中心波長410nm、515nmのレーザーが挙げられる。

【0045】波長350nm～530nmの範囲のレーザー光は、例えば、410nmの青色又は515nmの青緑色の高出力半導体レーザーを使用することにより得ることができるが、その他、例えば、(a)基本発振波長が740～960nmの連続発振可能な半導体レーザー又は(b)半導体レーザーによって励起されかつ基本発振波長が740～960nmの連続発振可能な固体レーザーのいずれかを第二高調波発生素子(SHG)により波長変換することによっても得ることができる。

【0046】上記のSHGとしては、反射対称性を欠くピエゾ素子であればいかなるものでもよいが、KDP、ADP、BNN、KN、LBO、化合物半導体などが好ましい。第二高調波の具体例としては、基本発振波長が860nmの半導体レーザーの場合は、その倍波の430nm、また半導体レーザー励起の固体レーザーの場合は、CrドープしたLiSrAlF<sub>6</sub>結晶(基本発振波長860nm)からの倍波の430nmなどが挙げられる。

【0047】上記のようにして得られた光記録媒体への記録は、基板の両面又は片面に設けた記録層に0.4～0.6μm程度に集束したレーザー光を当てることにより行う。これにより、レーザー光の照射された部分には、レーザー光エネルギーの吸収による、分解、発熱、溶解等の記録層の熱的変形が起こる。

【0048】記録された情報の再生は、レーザー光により、上記熱的変形が起きている部分と起きていない部分の反射率の差を読み取ることにより行う。

【0049】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】実施例1

(a) 製造例

ジメチルホルムアミド50mlを攪拌下加熱還流させ、プロトポルフィリンIX ジメチルエステル0.52g(0.88mmol)を添加した。10分間攪拌後、FeCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O 0.44g(2.2mmol)を添

加し、更に10分間攪拌した。放冷後、水中にあげ、析出した結晶を濾別し、シリカゲルカラムで精製したところ、前記構造式[19]で示されるポルフィリン系化合物0.46g(収率76.9%)が得られた。

【0051】この化合物のクロロホルム中での最大吸収波長( $\lambda_{\max}$ )は394nmであり、分子吸光係数( $\epsilon$ )は $8.3 \times 10^4$ であった。

#### 【0052】(b) 記録媒体例

上記で得られたポルフィリン系化合物のオクタフルオロペンタノール1.0重量%溶液を調製し、濾過して、溶解液を得た。この溶液を直径120mm、厚さ1.2mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法により塗布し、塗布後、100℃で30分間乾燥した。この塗布膜の最大吸収波長( $\lambda_{\max}$ )は395nmであった。塗布膜の可視部吸収スペクトルを図1に示す。

【0053】次に、この塗布膜の上にスパッタリング法により、膜厚1000Åの銀膜を成膜して反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化型樹脂をスピコートし、これに紫外線を照射して硬化させ、厚み5μmの保護層を形成した。

【0054】得られた光学記録媒体の488nmにおける反射率は55%であった。

#### 【0055】(c) 光記録法

上記光学記録媒体に、中心波長488nmのアルゴンレーザー光を照射したところ、良好な記録ピットを形成することができた。

#### 【0056】実施例2

##### (a) 製造例

ジメチルホルムアミド50mlを攪拌下加熱還流させ、メソポルフィリンIXジメチルエステル0.38g(0.63mmol)を添加した。10分間攪拌後、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.31g(1.6mmol)を添加し、更に10分間攪拌した。放冷後、水中にあげ、析出した結晶を濾別し、シリカゲルカラムで精製したところ、

\*ろ、前記構造式[20]で示されるポルフィリン系化合物0.087g(収率20.2%)が得られた。

【0057】この化合物のクロロホルム中での $\lambda_{\max}$ は378nmであり、 $\epsilon$ は $9.0 \times 10^4$ であった。

#### 【0058】(b) 記録媒体例

上記で得られたポルフィリン系化合物のオクタフルオロペンタノール1.0重量%溶液を調製し、濾過して、溶解液を得た。この溶液を直径120mm、厚さ1.2mmの射出成型ポリカーボネート樹脂基板上に滴下し、スピナー法により塗布し、塗布後、100℃で30分間乾燥した。この塗布膜の $\lambda_{\max}$ は375nmであった。塗布膜の可視部吸収スペクトルを図2に示す。

【0059】次に、この塗布膜の上にスパッタリング法により、膜厚1000Åの銀膜を成膜して反射層を形成した。更に、この反射層の上に紫外線硬化型樹脂をスピコートし、これに紫外線を照射して硬化させ、厚み5μmの保護層を形成した。

【0060】得られた光学記録媒体の488nmにおける反射率は52%であった。

#### 【0061】(c) 光記録法

上記光学記録媒体に、中心波長488nmのアルゴンレーザー光を照射したところ、良好な記録ピットを形成することができた。

#### 【0062】実施例3, 4

前記構造式[3](実施例3)及び構造式[1](実施例4)で示されるポルフィリン系化合物を合成した。この化合物の $\lambda_{\max}$ 、 $\epsilon$ は表1に示す通りであった。

【0063】また、これらのポルフィリン系化合物を用いて実施例1と同様に基板上に塗布して、表1に示す塗布膜の最大吸収波長を持つ光学記録媒体を製造した。

【0064】得られた光学記録媒体に、中心波長488nmのアルゴンレーザーを用いて記録を行ったところ、良好な記録ピットを形成することができた。

#### 【0065】

##### 【表1】

実施例	構造式 No.	クロロホルム中 $\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon$ ( $\times 10^4$ )	塗布膜 $\lambda_{\max}(\text{nm})$
3	[3]	401	17.2	403
4	[1]	408	16.8	410

#### 【0066】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のポルフィリン系化合物を用いた光学記録媒体によれば、安価で、耐光性、耐熱性に優れる高密度記録媒体が提供される。

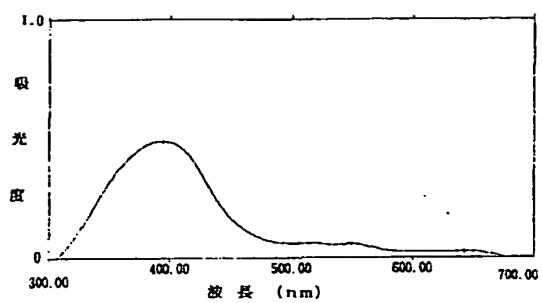
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたポルフィリン系化合物のポ

リカーボネート基板上的塗布膜の吸収スペクトルを表す図である。

【図2】実施例2で得られたポルフィリン系化合物のポリカーボネート基板上的塗布膜の吸収スペクトルを表す図である。

【図1】



【図2】

